

Zr ドープ酸化チタン粒子触媒を用いたシュウ酸の電気化学的還元反応

(九大 WPI-I2CNER¹, JST-CREST²)○ 秦 慎一^{1,2}、山内 美穂^{1,2}Electrochemical reduction of oxalic acid using Zr-doped TiO₂ particle catalyst(International Institute for Carbon-Neutral Energy Research (WPI-I²CNER), KyushuUniversity¹, JST-CREST²)Shinichi Hata^{1,2}, Miho Yamauchi^{1,2}

【序論】持続可能な社会の形成が実現されるためには、CO₂ 排出のない高効率なエネルギー循環システムの構築が求められる。直接アルコール型燃料電池の酸化廃棄物であるカルボン酸から、再生可能エネルギー由来の電力を使ってアルコールを合成し、燃料として再利用することができれば、CO₂ を排出せず再生可能エネルギーを循環させることが可能となる⁽¹⁾。しかしながら、カルボン酸の電気化学的還元によるアルコール合成に関する系統的な研究は行われていない。最近、我々は TiO₂ 微粒子を電極還元触媒に用いることで、ジカルボン酸であるシュウ酸からグリコール酸（一価アルコール）を合成することに初めて成功した⁽²⁾。本研究では Ti の同族元素である Zr を混合した Ti-Zr 複合酸化物粒子を調製し、その構造及び電子状態とシュウ酸に対する還元特性を調べることを目的とする。

【実験】Ti-Zr 複合酸化物粒子は、ソルボサーマル法で作製した。Ti および Zr のアルコキシドの混合比を変えることで、金属組成の異なる複合酸化物 (Ti_{100-x}Zr_x, x=0, 0.5, 1, 2, 5, 10, 15, 20, 25, 50, 75, 100) を調製した。焼成処理を施したそれらは、透過型電子顕微鏡(TEM)、粉末 X 線回折(XRPD) 測定により形状および結晶構造を調べた。試料の比表面積・細孔径を求めるために、窒素吸脱着等温線を測定し BET 法による解析を行った。さらに作製した触媒の電子状態を明らかにするために、UV-vis 拡散反射スペクトルを測定した。また Ti-Zr 複合酸化物粒子を電極触媒に用いて、シュウ酸に対する還元特性を二室セルによるクロノアンペロメトリーにより調べた。反応条件は 50 °C、2 時間とし、反応生成物は高速液体クロマトグラフィー(HPLC)を使って評価した。

【結果と考察】XRPD 測定の結果 (Fig.1(a))、ソルボサーマル法で作製した x=0~15 の Zr を含む複合酸化物は、アナターゼ型の回折ピークを示した。一方、x=20~75 の Zr を含む試料では、明瞭な回折ピークが観測されなかったことから、これらの試料は結晶性の低いアモルファスの構造で

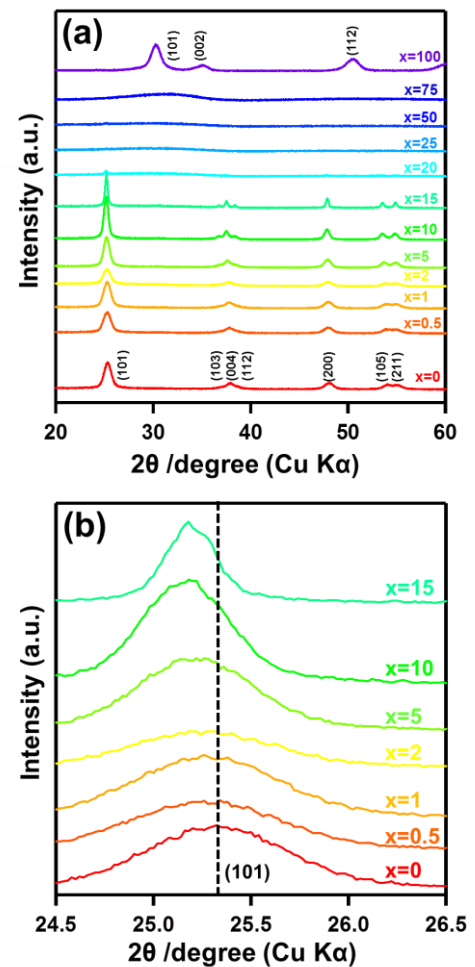


Fig.1 XRPD pattern (a) and anatase (101) diffraction peak (b) of the TiO₂/ZrO₂ binary catalysts.

あると考えられる。x=100 は他の報告と同様に正方晶に帰属される回折パターンを示した。**Fig.1(b)**に作製した Ti-Zr 複合酸化物粒子のアナターゼ(101)面の回折ピークを示す。Zr 比の増加に伴い、その回折ピークは純な TiO₂ よりも徐々に低角度にシフトしている。これは Ti のイオン半径よりも大きい Zr イオンが、次第と TiO₂ 中の Ti サイトに固溶されることで、格子が拡張していることを示している。また、Zr 比が増加するとその回折ピークの半値幅が小さくなっていることから、その結晶性は向上しているものと考えられる。作製したアナターゼ相の Ti-Zr 複合酸化物粒子の窒素吸脱着等温線、TEM 観察の結果、その比表面積は 100~130 m²/g 程度であり、メソポーラス構造を有していることが確認できた。

次に作製した Ti-Zr 複合酸化物粒子を用いて、シュウ酸の電気化学的還元反応に関する触媒試験を行った (**Fig.2**)。その結果、アナターゼ相の Ti-Zr 複合酸化物粒子では全体のファラデー効率はおよそ 80~100%であり、TiO₂ および JRC-TIO-2 (アナターゼ相の TiO₂ 参照触媒) と比べて非常に高い値であった。またそのときのシュウ酸の 4 電子還元体かつ目的のアルコール物質であるグリコール酸の収率は、約 20%程度であった。一方で Ti-Zr 複合酸化物の結晶構造がアナターゼ相からアモルファスへ転移するとファラデー効率は 40%程度までに低下したことから、アナターゼ構造の形成がシュウ酸の還元触媒に求められる重要な性質であることが明らかとなった。

Ti-Zr 複合酸化物の格子定数と UV-vis 拡散反射スペクトルの吸収端から求めたバンドギャップエネルギーの関係を **Fig.3** に示す。アナターゼ相の TiO₂ にわずか 0.5atm% の Zr を固溶することで、格子定数およびバンドギャップエネルギーが大きく増加している。これはアナターゼ相の Ti-Zr 複合酸化物粒子では、Ti3d と Zr4d 混成軌道により形成された伝導帯が TiO₂ のそれよりもエネルギーの高い位置にあるため、シュウ酸がより効率的に還元されると推測される。さらに当日は、X 線光電子分光(XPS)の結果と合わせ、反応メカニズムについて詳細な議論を行う。

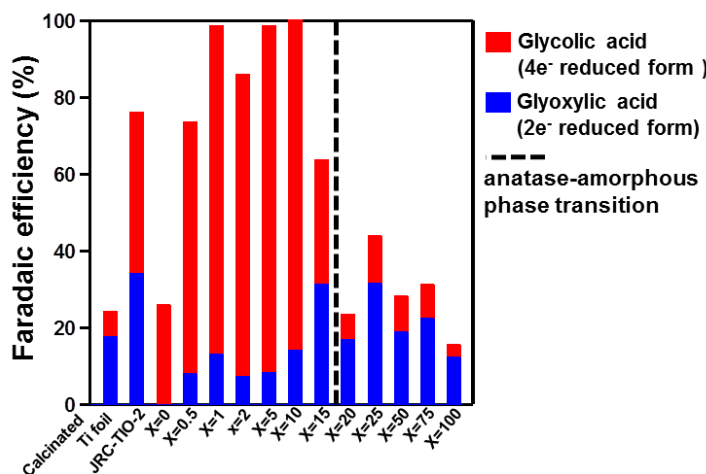


Fig.2 Faradaic efficiencies for products generated in electroreduction of oxalic acid using calcined Ti foil and JRC-TIO-2, prepared TiO₂/ZrO₂ binary catalysts deposited onto calcinated Ti foil.

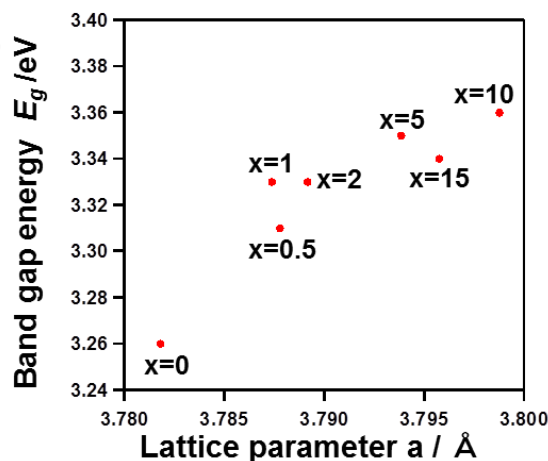


Fig.3 Relation between band gap energy and lattice parameter a of the TiO₂/ZrO₂ binary catalysts.

[References] (1) Takeguchi, T. et al., *ECS Transaction.*, **41**, 1755-1759. 2011. (2) Watanabe, R. et al., *Energy Environ. Sci.*, **8**, 1456-1462, 2015.